



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449065 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201080022791. 8

(22) 申请日 2010. 05. 20

(30) 优先权数据

2009-126391 2009. 05. 26 JP

2009-147547 2009. 06. 22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/058941 2010. 05. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/137632 JA 2010. 12. 02

(73) 专利权人 帝人化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山中克浩 近藤史崇

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 赵曦

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C08K 5/5333 (2006. 01)

C08L 53/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101023133 A, 2007. 08. 22, 说明书表 3 实施例 21.

JP 特开 2004-18764 A, 2004. 01. 22, 表 1 实施例 1.

US 3962377, 1976. 06. 08, 说明书第 3-4 栏.

JP 特开 2004-210968 A, 2004. 07. 29, 说明书表 1- 表 4.

W0 2004/087809 A1, 2004. 10. 14, 说明书表 1- 表 15.

US 4093588, 1978. 06. 06, 说明书第 1-4 栏.

GB 1515223 A, 1978. 06. 21, 说明书第 1-6 页.

JP 特开 2007-191546 A, 2007. 08. 02, 说明书表 2.

JP 特开 2003-160722 A, 2003. 06. 06, 说明书表 1- 表 11.

JP 特开 2004-131580 A, 2004. 04. 30, 说明书表 1- 表 7.

审查员 王正伟

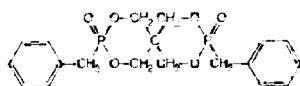
权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

阻燃性树脂组合物及用它制成的成型品

(57) 摘要

本发明的目的是提供具有高度的阻燃性和良好的物性的阻燃性树脂组合物以及用它制成的成型品。本发明是含有 (A) 含有聚乳酸 (A-1 成分) 的树脂成分 (A 成分) 100 重量份、(B) 下述式 (1) 表示的有机磷化合物 (B 成分) 10 ~ 50 重量份 (式中, 苯基可以具有取代基)、(C) 氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (C 成分) 5 ~ 30 重量份、以及 (D) 滑石 (D 成分) 1 ~ 10 重量份的阻燃性树脂组合物。

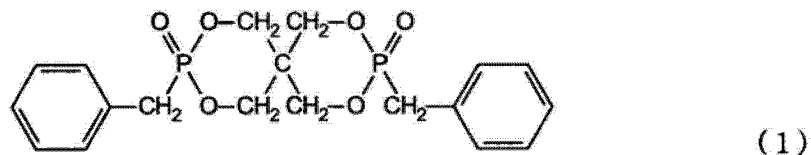


(1)

1. 一种阻燃性树脂组合物,其特征在于,含有:

(A) 仅由聚乳酸即 A-1 成分构成的树脂成分即 A 成分 100 重量份;

(B) 下述式 (1) 表示的有机磷化合物即 B 成分 10 ~ 50 重量份;



式中,苯基可以具有取代基,

(C) 氢化 SEBS 三元共聚物即 C 成分 5 ~ 30 重量份;以及

(D) 滑石即 D 成分 1 ~ 10 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的阻燃性树脂组合物,其中,聚乳酸即 A-1 成分为聚 L- 乳酸。

3. 根据权利要求 1 所述的阻燃性树脂组合物,其中,有机磷化合物即 B 成分的酸值为 0.7mgKOH/g 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的阻燃性树脂组合物,其中,滑石即 D 成分具有 500 ~ 1000 目的粒径。

5. 根据权利要求 1 所述的阻燃性树脂组合物,其中,在 UL-94 标准的阻燃水平中,至少实现 V-2。

6. 一种成型品,其特征在于,利用权利要求 1 所述的阻燃性树脂组合物而形成。

阻燃性树脂组合物及用它制成的成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及具有阻燃性和良好的物性的树脂组合物及用它制成的成型品。更详细的,涉及含有特定的有机磷化合物且实质上无卤素的阻燃性树脂组合物及用它制成的成型品。

背景技术

[0002] 作为用于获得树脂制的成型品的原料,一般使用聚丙烯(PP)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚酰胺(PA6、PA66)、聚酯(PET、PBT)、芳香族聚碳酸酯(PC)等树脂。但是,这些树脂是使用由石油资源得到的原料而制造。近年,担心石油资源的枯竭、地球环境等问题,要求使用由植物等生物起源物质得到的原料制造树脂。特别是考虑地球环境的问题时,从以下所谓碳平衡的看法出发、即,即便使用后进行焚烧,但考虑植物生长时所吸收的二氧化碳量,碳的收支也是平衡的,可以认为利用来自植物的原料的树脂是对地球环境的负荷低的树脂。

[0003] 另一方面,将这些利用来自植物的原料的树脂用于工业材料、特别是电气/电子相关用部件、OA相关用部件或汽车部件时,由于安全上的问题,所以需要赋予阻燃性。

[0004] 目前,关于利用来自植物的原料的树脂、特别是聚乳酸树脂的阻燃化进行了各种尝试,实现了一定程度的阻燃化(专利文献1~6)。但是,这些阻燃化配方使用大量的阻燃剂,损害树脂本来的物性。

[0005] 专利文献1:日本特开2001-164014号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2004-277552号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2005-023260号公报

[0008] 专利文献4:日本特开2005-139441号公报

[0009] 专利文献5:日本特开2007-246730号公报

[0010] 专利文献6:日本特开2008-019294号公报

发明内容

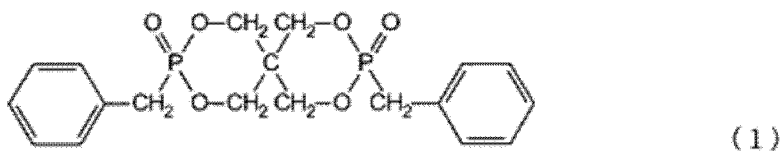
[0011] 在这里,本发明的第1目的是提供具有阻燃性和良好的物性的树脂组合物及用它制成的成型品。另外,本发明的第2目的是提供含有特定的有机磷化合物且实质上无卤素的阻燃性树脂组合物及用它制成的成型品。

[0012] 根据本发明的发明人的研究,上述本发明的目的通过阻燃性树脂组合物而实现,该阻燃性树脂组合物含有:

[0013] (A)含有聚乳酸(A-1成分)的树脂成分(A成分)100重量份,

[0014] (B)下述式(1)表示的有机磷化合物(B成分)10~50重量份,

[0015]



[0016] (式中,苯基可以具有取代基)

[0017] (C) 氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (C 成分) 5 ~ 30 重量份,以及

[0018] (D) 滑石 (D 成分) 1 ~ 10 重量份。

[0019] 根据本发明,可以不损害树脂本来的特性而得到实现高阻燃性的树脂组合物。

具体实施方式

[0020] 以下,对本发明的阻燃性树脂组合物进行更详细的说明。

[0021] <树脂成分 :A 成分>

[0022] 本发明中的树脂成分 (A 成分) 含有聚乳酸。树脂成分 (A 成分) 含有优选为 50 重量%以上、更优选为 55 重量%以上、进一步优选为 60 重量%以上的聚乳酸。树脂成分 (A 成分) 中的聚乳酸 (A-1 成分) 的含量优选为 50 ~ 89 重量%、更优选为 55 ~ 85 重量%、进一步优选为 60 ~ 80 重量%。

[0023] 树脂成分 (A 成分) 除了聚乳酸 (A-1 成分) 以外还可以含有芳香族聚碳酸酯树脂 (A-2 成分)、苯乙烯系树脂 (A-3 成分)。树脂成分 (A 成分) 中的芳香族聚碳酸酯树脂 (A-2 成分) 的含量优选为 10 ~ 40 重量%、更优选为 14 ~ 38 重量%、进一步优选为 19 ~ 35 重量%。树脂成分 (A 成分) 中的苯乙烯系树脂 (A-3 成分) 的含量优选为 1 ~ 10 重量%、更优选为 1 ~ 7 重量%、进一步优选为 1 ~ 5 重量%。

[0024] 树脂成分 (A 成分) 优选含有 50 ~ 89 重量%的聚乳酸 (A-1 成分)、10 ~ 40 重量%的芳香族聚碳酸酯树脂 (A-2 成分) 和 1 ~ 10 重量%的苯乙烯系树脂 (A-3 成分)。

[0025] (聚乳酸 :A-1 成分)

[0026] 聚乳酸 (A-1 成分) 包括仅由乳酸单元构成的聚合物、以及乳酸单元与其它单元构成的乳酸共聚物。

[0027] 作为聚乳酸 (A-1 成分),可以举出使用了 L- 乳酸、D- 乳酸、DL- 乳酸或它们的混合物、或作为 L- 乳酸的环状 2 聚体的 L- 丙交酯、作为 D- 乳酸的环状 2 聚体的 D- 丙交酯、作为 L- 乳酸与 D- 乳酸的环状 2 聚体的内消旋丙交酯或它们的混合物的聚合物。

[0028] 聚乳酸 (A-1 成分) 没有特别的限定,利用一般公知的熔融聚合法、或进一步并用固相聚合法而制造。作为具体例,公开在美国专利第 1,995,970 号、美国专利第 2,362,511 号、美国专利第 2,683,136 号中,通常利用被称为丙交酯的乳酸的环状二聚体通过开环聚合而合成。美国专利第 2,758,987 号中公开了将乳酸的环状 2 聚体 (丙交酯) 进行熔融聚合的开环聚合法。

[0029] 共聚物以乳酸类作为主要原料。作为共聚物,可以举出乳酸-羟基羧酸共聚物、乳酸-脂肪族多元醇-脂肪族多元酸共聚物等。

[0030] 作为羟基羧酸,羟基乙酸、3- 羟基丁酸、4- 羟基丁酸、4- 羟基戊酸、5- 羟基戊酸、4- 羟基青草酸 (青草酸)、6- 羟基己酸等。这些可以单独使用或作为 2 种以上的混合物而使用。进而还可以使用羟基羧酸的环状酯中间体、例如作为羟基乙酸的二聚体的乙交酯、作为 6- 羟基己酸的环状酯的 ϵ - 己内酯。

[0031] 作为脂肪族多元醇,可以举出乙二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、癸二醇、1,4-环己烷二甲醇等脂肪族二醇。这些可以单独使用或作为2种以上的混合物而使用。

[0032] 作为脂肪族多元酸,可以举出琥珀酸、草酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸等脂肪族二元酸。这些可以单独使用或作为2种以上的混合物来使用。

[0033] 羟基羧酸的共聚物通常由丙交酯与羟基羧酸的环状酯中间体进行开环聚合而合成,关于该制造方法,公开在美国专利第3,635,956号、美国专利第3,797,499号。美国专利第5,310,865号中公开了将乳酸或乳酸与羟基羧酸的混合物作为原料来进行直接脱水缩聚的方法。另外,美国专利第4,057,537号中公开了将乳酸与脂肪族羟基羧酸的环状二聚体、例如丙交酯、乙交酯与 ϵ -己内酯在催化剂的存在下进行熔融聚合的开环聚合法。不进行开环聚合而利用直接脱水缩聚制造乳酸系树脂时,通过将乳酸类与根据需要的其它羟基羧酸,在优选为有机溶剂、特别是在苯基醚系溶剂的存在下进行共沸脱水缩合,从而可以得到乳酸共聚物。优选利用将从通过共沸而馏出的溶剂中除去水而实质上为无水的状态的溶剂送回至反应体系的方法来进行聚合。

[0034] 另外,美国专利第5,428,126号公开了将乳酸、脂肪族二元醇和脂肪族二元酸的混合物进行直接脱水缩合的方法。另外,欧州专利公报第0712880A2号公开了将聚乳酸、脂肪族二元醇和脂肪族二元酸的聚合物在有机溶剂存在下进行缩合的方法。

[0035] 在本发明中,乳酸共聚物的制造时,允许适当添加分子量调节剂、支化剂、其它的改性剂等。

[0036] 在本发明中可以很好地使用仅由乳酸单元构成的聚乳酸,尤其优选将L-乳酸作为主要原料的聚L-乳酸。另外,通常,L-乳酸含有作为光学异构体的D-乳酸,其含量优选为15重量%以下、进一步优选为10重量%以下、特别优选为5重量%以下。含有大量光学异构体的情况下,聚乳酸的结晶性降低,结果得到的树脂组合物变得更柔软。对希望得到柔软性的成型体可以很好地利用,但是对要求耐热性的组合物而言不优选。

[0037] (芳香族聚碳酸酯树脂:A-2成分)

[0038] 作为芳香族聚碳酸酯树脂(A-2成分),可以举出利用二氯甲烷等溶剂通过各种二羟基芳基化合物与光气的界面聚合反应而得到的芳香族聚碳酸酯树脂、或通过二羟基芳基化合物与碳酸二苯酯的酯交换反应而得到的芳香族聚碳酸酯树脂。作为代表性的物质,是由2,2'-双(4-羟基苯基)丙烷与光气的反应而得到的芳香族聚碳酸酯树脂。

[0039] 作为成为芳香族聚碳酸酯树脂(A-2成分)的原料的二羟基芳基化合物,有双(4-羟基苯基)甲烷、1,1'-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2'-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2'-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2'-双(4-羟基苯基)辛烷、2,2'-双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、2,2'-双(4-羟基-3-叔丁基苯基)丙烷、2,2'-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2'-双(4-羟基-3-环己基苯基)丙烷、2,2'-双(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙烷、1,1'-双(4-羟基苯基)环戊烷、1,1'-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1'-双(4-羟基苯基)环十二烷、4,4'-二羟基苯基醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基苯基醚、4,4'-二羟基二苯基硫醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基硫醚、4,4'-二羟基二苯基亚砷、4,4'-二羟基二

苯基砜、双(4-羟基苯基)酮等。这些二羟基芳基化合物可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0040] 优选的二羟基芳基化合物有形成耐热性高的芳香族聚碳酸酯的双酚类、2,2'-双(4-羟基苯基)丙烷等双(羟基苯基)链烷烃、双(4-羟基苯基)环己烷等双(羟基苯基)环烷烃、二羟基二苯基硫醚、二羟基二苯基砜、二羟基二苯基酮等。特别优选的二羟基芳基化合物有形成双酚A型芳香族聚碳酸酯的2,2'-双(4-羟基苯基)丙烷。

[0041] 此外,在不损害耐热性、机械强度等的范围,在制造双酚A型芳香族聚碳酸酯时,可以将双酚A的一部分用其它的二羟基芳基化合物取代。

[0042] 简单说明制造芳香族聚碳酸酯树脂(A-2成分)的基本方法。作为碳酸酯前体物质使用光气的界面聚合法(溶液聚合法)中,通常在酸结合剂和有机溶剂的存在下进行反应。作为酸结合剂,可以使用氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物,或吡啶等胺化合物。作为有机溶剂,可以使用二氯甲烷、氯苯等卤代烃。另外,为了促进反应,可以使用例如叔胺、季铵盐等催化剂。另外,作为分子量调节剂,优选使用例如苯酚、对叔丁基苯酚之类的烷基取代酚等封端剂。优选反应温度通常为0~40℃、反应时间为数分钟~5小时、反应中的pH保持在10以上。不需要所得分子链末端的全部都具有来自封端剂的结构。

[0043] 作为碳酸酯前体物质而使用碳酸二酯的酯交换反应(熔融聚合法)中,通过在惰性气体的存在下,一边将规定比例的二元酚与碳酸二酯进行加热一边进行搅拌,将生成的醇或酚类馏去的方法来进行。反应温度根据生成的醇或酚类的沸点等而不同,通常为120~350℃的范围。反应在其初期开始一边用减压来馏去生成的醇或酚类一边结束反应。在该反应的初期阶段与二元酚等同时或在反应的中途阶段添加封端剂。另外,为了促进反应,可以使用用于现在公知的酯交换反应的催化剂。

[0044] 作为用于该酯交换反应的碳酸二酯,可以举出碳酸二苯酯、碳酸二萘酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯等。其中特别优选碳酸二苯酯。

[0045] 芳香族聚碳酸酯树脂(A-2成分)的分子量,不需要特别的限制,但如果过低,则强度差,如果过高,则熔融粘度变高而变得难以成型,因此,以粘均分子量表示,通常为 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^4$ 、优选为 $1.5 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^4$ 。这里所说的粘均分子量(M)是由20℃下在二氯甲烷100ml中溶解聚碳酸酯树脂0.7g而得到的溶液求出比粘度(η_{sp}),将该比粘度(η_{sp})代入下式而求出的值。

$$[0046] \quad \eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

$$[0047] \quad [\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

[0048] (其中,[η]为极限粘度,C为聚合物浓度、且为0.7)

[0049] (苯乙烯系树脂:A-3成分)

[0050] 作为苯乙烯系树脂(A-3成分),可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯等芳香族乙烯基单体的均聚物或共聚物。另外,还可以举出它们的单体与丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等乙烯基单体的共聚物。另外,可以举出使聚丁二烯等二烯系橡胶、乙烯-丙烯系橡胶、丙烯酸系橡胶等与苯乙烯和/或苯乙烯衍生物、或者苯乙烯和/或苯乙烯衍生物及其它乙烯基单体进行接枝聚合而得到的树脂。

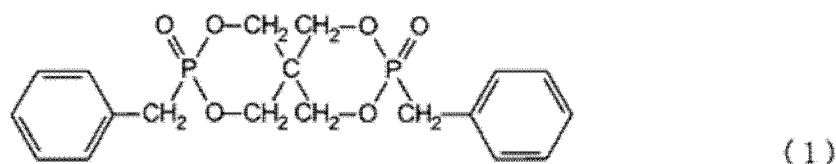
[0051] 作为苯乙烯系树脂,可以举出聚苯乙烯、耐冲击性聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丁二

烯-苯乙烯共聚物(MBS树脂)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(MABS树脂)、丙烯腈-丙烯酸橡胶-苯乙烯共聚物(AAS树脂)、丙烯腈-乙烯丙烯系橡胶-苯乙烯共聚物(AES树脂)等树脂、或它们的混合物。优选为丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS树脂),其制造方法没有特别限定,可以通过公知的本体聚合、本体悬浮聚合、溶液聚合或乳液聚合而得到。

[0052] <有机磷化合物:B成分>

[0053] 在本发明中,有机磷化合物(B成分)由下述式(1)表示。

[0054]



[0055] (式中,苯基可以具有取代基)

[0056] 式中,苯基优选不具有取代基。但是,式(1)中的苯基也可以在介由芳香族环上的碳原子而与亚甲基结合的部分以外的任意部分具有取代基。作为取代基,可以举出甲基、乙基、丙基(包括异构体)、丁基(包括异构体)或碳原子数为6~14的芳基,所述碳原子数为6~14的芳基介由氧、硫或碳原子数1~4的脂肪族烃基与苯基的芳香族环结合。作为具有取代基的苯基,可以举出甲酚基、二甲苯基、三甲基苯基、4-苯氧基苯基、枯烯基、萘基、4-苄基苯基等。

[0057] 式(1)表示的有机磷化合物(B成分)对聚乳酸体现极其优异的阻燃效果。就本发명의发明人所知,在以往聚乳酸基于无卤素的阻燃化中,利用少量阻燃剂的阻燃化困难,实用上存在很多问题。然而根据本发明,有机磷化合物(B成分)出奇地通过其本身单独的少量使用,容易实现聚乳酸的阻燃化,不损害聚乳酸本来的特性。本发明中,除了B成分以外,为了降低B成分的使用比例、改善成型品的阻燃性、改良成型品的物理性质、提高成型品的化学性质或其他目的,可以含有B成分以外的磷化合物、含氟树脂或其它添加剂。

[0058] 接着,对有机磷化合物(B成分)的合成方法进行说明。B成分也可以是利用除了以下说明的方法以外的方法制造的成分。

[0059] B成分可以通过如下方法而得到:例如使季戊四醇与三氯化磷反应,然后将氧化的反应物利用甲醇钠等碱金属化合物进行处理,接着使其与芳烷基卤化物反应而得到。

[0060] 另外,也可以利用使季戊四醇与芳烷基膦酸二氯化物反应的方法;使季戊四醇与三氯化磷反应而得到化合物与芳烷基醇反应,接着在高温下进行 Arbuzov 转移的方法而得到。后者的反应公开在例如美国专利第 3,141,032 号说明书、日本特开昭 54-157156 号公报、日本特开昭 53-39698 号公报中。

[0061] 有机磷化合物(B成分)不仅可以是以这些合成方法合成的成分,还可以是用其改进以及其它合成方法合成的成分。更具体的合成方法在后述的制备例中说明。

[0062] 有机磷化合物(B成分)可以使用其酸值为 0.7mgKOH/g 以下、优选为 0.5mgKOH/g 以下的有机磷化合物。通过使用酸值在该范围的B成分,可以得到阻燃性和色相优异的成型品,并且可以得到热稳定性良好的成型品。B成分最优选其酸值为 0.4mgKOH/g 以下。在这里酸值意味着中和样品(B成分)1g 中的酸成分所需要的 KOH 的量(mg)。

[0063] 进而,B成分可以使用其 HPLC 纯度优选至少为 90%、更优选至少为 95%的成分。

该高纯度的 B 成分在成型品的阻燃性、色相和热稳定性方面优异,因此优选。在这里, B 成分的 HPLC 纯度的测定可以通过利用以下的方法而有效地进行测定。

[0064] 柱使用野村化学(株)制 Develosil ODS-7300mm×4mm ϕ ,柱温度为 40℃。作为溶剂使用乙腈与水的 6 : 4(容量比)的混合溶液,注入 5 μ l。检测器使用 UV-260nm。

[0065] 作为除去 B 成分中的杂质的方法,没有特别的限定,但用水、甲醇等溶剂进行再制浆清洗(用溶剂清洗、过滤,并重复数次)的方法最有效、且从成本上也有利。

[0066] 相对于树脂成分(A成分)100 重量份,有机磷化合物(B成分)的含量为 10 ~ 50 重量份、优选为 10 ~ 40 重量份、更优选为 15 ~ 35 重量份。B 成分的含量可以根据所需的阻燃性水平、树脂成分(A成分)的种类等决定其适合范围。除了这些构成组合物的 A 成分和 B 成分以外,在不损害本发明的目的的前提下,可以根据需要使用其它成分。另外,根据其它阻燃剂、阻燃助剂、含氟树脂的使用,也可以改变 B 成分的配合量,很多情况下,通过使用这些成分,可以减少 B 成分的配合比例。

[0067] <氢化苯乙烯系热塑性弹性体 :C 成分>

[0068] 氢化苯乙烯系热塑性弹性体(C成分)是将在重复单元中含有共轭二烯的聚合物进行氢化的三元共聚物。作为氢化的在重复单元中含有共轭二烯的聚合物的聚合方法,没有特别的限定,可以使用利用阴离子聚合法、阳离子聚合法、游离基聚合法、配位聚合法、溶液聚合法、乳液聚合法等以往技术制造的聚合物。

[0069] 作为在重复单元中含有共轭二烯的聚合物的具体例,可以举出苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物等。优选为苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0070] 作为氢化苯乙烯系热塑性弹性体(C成分)的氢化方法,没有特别的限定,作为具体例子,可以基于日本特开 2007-301449 号公报公开的现有技术来实施。

[0071] 作为氢化苯乙烯系热塑性弹性体(C成分),可以举出将苯乙烯-丁二烯共聚物进行氢化的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯三元共聚物(SEBS)、将苯乙烯-异戊二烯共聚物氢化的苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯三元共聚物(SEPS)、将苯乙烯-异戊二烯共聚物进行氢化的苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯三元共聚物(SEEPS)等。优选将苯乙烯-丁二烯共聚物氢化的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯三元共聚物(SEBS)。

[0072] 相对于 A 成分 100 重量份,氢化苯乙烯系热塑性弹性体(C成分)的含量为 5 ~ 30 重量份、优选为 10 ~ 20 重量份。

[0073] <滑石 :D 成分>

[0074] 滑石(D成分)没有特别的限定,通常可以使用市售的滑石。作为滑石(D成分)的应用例,可以举出具有 500 ~ 1,000 目的粒径的滑石,特别优选为具有 600 ~ 900 目的粒径的滑石。

[0075] 相对于树脂成分(A成分)100 重量份,滑石(D成分)的含量为 1 ~ 10 重量份、优选为 2 ~ 8 重量份。

[0076] <阻燃性树脂组合物的制备>

[0077] 本发明的阻燃性树脂组合物可以将树脂成分(A成分)、有机磷化合物(B成分)、氢化苯乙烯系热塑性弹性体(C成分)、滑石(D成分)和根据必要的其它成分进行预混合后,进行熔融混合而制备。

[0078] 预混合可以利用 V 型混合机、高速混合机、高速流动式混合机、亨舍尔混合机等来进行。熔融混合可以利用混炼机来进行。作为混炼机,可以使用各种熔融混合机,例如捏合机、单轴或双轴挤出机等。其中,优选利用使用双轴挤出机将树脂组合物以 190 ~ 250℃、优选为 200 ~ 240℃ 的温度进行熔融,利用侧送料机注入液体成分,挤出,利用造粒机进行颗粒化的方法。

[0079] 本发明的阻燃性树脂组合物实质上不含卤素,具有非常高的阻燃性能,作为成型家电制品部件、电气·电子部件、汽车部件、机械·设备部件、化妆品容器等各种成型品的材料而有用。具体而言,可以很好地用于断路器部件、开关部件、马达部件、点火线圈外壳、电源插头、电源插座、线圈骨架、连接器、继电器外壳、熔断器外壳、回扫变压器部件、聚焦块部件、分电器盖、线束连接器等。进而,在进行薄片化的壳体、箱体或机壳,例如电子·电气制品(例如电话机、个人电脑、打印机、传真机、复印机、电视机、录像机、音频机器等家电·OA 机器或它们的部件等)的壳体、箱体或机壳中也有用。作为要求特别优异的耐热性、阻燃性的打印机的框体、定影单元部件、传真机等家电·OA 制品的机械·设备部件等也有用。

[0080] 作为成型方法,虽然不是特别限定于限于注射成型、吹塑成型、冲压成型等,但优选将颗粒状的树脂组合物利用注射成型机进行注射成型而制造。

[0081] 本发明的阻燃性树脂组合物在 UL-94 标准的阻燃水平中至少可以实现 V-2。

[0082] 本发明包括提高在含有聚乳酸的树脂组合物中添加式(1)表示的化合物而成的树脂组合物的阻燃性的方法。

[0083] 实施例

[0084] 以下举出实施例说明本发明,但本发明不限于这些实施例。应予说明,评价是用下述的方法进行。

[0085] (1) 阻燃性(UL-94 评价)

[0086] 阻燃性是利用厚度 1/16 英寸(1.6mm)的试验片,作为阻燃性的评价尺度按照美国 UL 标准的 UL-94 规定的垂直燃烧试验进行评价。

[0087] UL-94 垂直燃烧试验是将 5 片试验片作为一组试验来进行,任何试验片均重复 2 次 10 秒钟的点燃。但是,关于第一次点燃就全部烧没的试验片,不受该限制。第 1 次点燃后,测定撤去火焰的后的燃烧时间,熄灭后,进行第 2 次点燃。第 2 次点燃后,测定撤去火焰的后的燃烧时间。通过 5 片一组的试验,可以测定总计 10 次的燃烧时间,将任何燃烧时间均在 10 秒以内熄灭、10 次的燃烧时间的合计为 50 秒以内、且滴落物不引起棉着火的作为 V-0。另外,将任何燃烧时间均在 30 秒以内熄灭、10 次的燃烧时间的合计为 250 秒以内、且滴落物不引起棉着火的作为 V-1。另外,将任何燃烧时间均在 30 秒以内熄灭、10 次的燃烧时间的合计为 250 秒以内、且滴落物引起棉着火的作为 V-2。另外,将该评价基准以下的情形作为 notV。

[0088] (2) 冲击强度

[0089] 按照 ASTM D256 实施测定。

[0090] (3) 载荷挠曲温度(HDT)

[0091] 按照 ASTM D648 实施测定。

[0092] (4) 有机磷化合物的酸值

[0093] 按照 JIS-K-3504 实施测定。

[0094] (5) 有机磷化合物的 HPLC 纯度

[0095] 将试样溶解于乙腈与水的 6 : 4 (容量比) 的混合溶液中, 将其 5 μ l 注入柱中。柱使用野村化学 (株) 制 Develosil ODS-7300mm $\times$ 4mm ϕ , 柱温度为 40 $^{\circ}$ C。检测器使用 UV-260nm。

[0096] (6) 有机磷化合物的 ^{31}P NMR 纯度

[0097] 利用核磁共振测定装置 (JEOL 制, JNM-AL400) 测定磷原子的核磁共振 (DMSO- d_6 , 162MHz, 累计次数 3072 次), 将积分面积比作为磷化合物的 ^{31}P NMR 纯度。

[0098] 制备例 1

[0099] 2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺 [5.5] 十一烷, 3,9-二苄基-3,9-二氧化物 (FR-1) 的制备

[0100] 在具有搅拌机、温度计、冷凝器的反应容器中填充 3,9-二苄氧基-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺 [5.5] 十一烷 22.55g (0.055 摩尔)、溴苄 19.01g (0.11 摩尔) 和二甲苯 33.54g (0.32 摩尔), 一边在室温下搅拌一边使干燥氮流通。接着, 用油浴开始加热, 以回流温度 (约 130 $^{\circ}$ C) 加热、搅拌 4 小时。加热结束后, 放冷至室温, 加入二甲苯 20mL, 进一步搅拌 30 分钟。将析出的结晶通过过滤而分离, 用二甲苯 20mL 清洗 2 次。将得到的粗精制物与甲醇 40mL 加入具备冷凝器、搅拌机的反应容器中, 回流约 2 小时。冷却至室温后, 将结晶通过过滤而分离, 用甲醇 20mL 清洗后, 将得到的过滤物以 120 $^{\circ}$ C、 1.33×10^2 Pa 干燥 19 小时, 得到了白色的鳞片状结晶。生成物经质谱分析、 ^1H 、 ^{31}P 核磁共振谱分析和元素分析确认为 2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺 [5.5] 十一烷, 3,9-二苄基-3,9-二氧化物 (双苄基季戊四醇二磷酸盐)。得到量为 20.60g、收率为 91%、 ^{31}P NMR 纯度为 99%。另外, 根据本文记载的方法测定的 HPLC 纯度为 99%。酸值为 0.05mgKOH/g。

[0101] ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 300MHz) : δ 7.2-7.4 (m, 10H), 4.1-4.5 (m, 8H), 3.5 (d, 4H), ^{31}P -NMR (DMSO- d_6 , 120MHz) : δ 23.1 (s), 熔点 : 257 $^{\circ}$ C

[0102] 实施例、比较例种使用的各成分是使用以下物质。

[0103] (I) 聚乳酸树脂 (A-1 成分)

[0104] 使用市售的聚乳酸树脂 (Nature Works 公司制 4032D ; 聚 L-乳酸树脂) (以下称为 PLA)。

[0105] (II) 聚碳酸酯树脂 (A-2 成分)

[0106] 使用市售的聚碳酸酯树脂 (帝人化成 (株) 制 Panlite L-1225, 粘均分子量 22,000) (以下称为 PC)。

[0107] (III) 苯乙烯系树脂 (A-3 成分)

[0108] 使用市售的苯乙烯-丙烯腈共聚物 (Chimei 公司制 KIBISANPN-127) (以下称为 SAN)。

[0109] (IV) 有机磷化合物 (B 成分)

[0110] 使用 (i) 制备例 1 中合成的 2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺 [5,5] 十一烷, 3,9-二苄基-3,9-二氧化物 (上述式 (1) (苯基上无取代基) 的有机磷化合物) (以下称为 FR-1)。

[0111] (B 成分以外的有机磷化合物)

[0112] 使用 (ii) 1,3-亚苯基双 [二 (2,6-二甲基苯基) 磷酸酯] (大八化学工业 (株))

制 PX-200) (以下称为 PX-200)。

[0113] (V) 氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (C 成分)

[0114] 使用市售的 SEBS 共聚物 (TSRC 公司制 TAIPOL SEBS3151) (以下称为 SEBS)。

[0115] (VI) 填充剂 (D 成分)

[0116] 使用市售的滑石 (粒径 800 目) (以下称为滑石)。

[0117] 实施例 1 ~ 2 和比较例 1 ~ 3

[0118] A-1 成分的 PLA 在 50℃ 实施 24 小时以上的减压干燥, 关于其它的成分, 使用在 70℃ 减压干燥 24 小时以上的成分。

[0119] 将表 1 记载的各成分以表 1 记载的量 (重量份) 用转鼓进行配合, 利用 35mm Φ 双轴挤出机 (L/D = 36, 转数 250rpm, 185 ~ 195℃) 进行颗粒化。将得到的颗粒用 80℃ 的热风干燥机进行 3 小时的干燥后, 将干燥的颗粒用注射成型机 (合模力 100t) 进行成型。将利用成型板进行评价的结果示于表 1。

[0120] [表 1]

[0121] 表 1

[0122]

成分		单位	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	比较例3
组成	A成分	重量份 (A-1成分)	100	100	100	100	100
	B成分	种类	FR-1	FR-1	—	PX-200	PX-200
		重量份	20	30	—	20	30
	C成分	重量份	10	10	10	10	10
	D成分	重量份	5	5	5	5	5
阻燃性	UL-94 试验	试验片厚度	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
		UL评价	V-2	V-0	not V	V-2	V-0
冲击强度	ASTM D256	有缺口、J/m	45	46	100	70	48
		无缺口、J/m	141	140	340	247	223
HDT	ASTM D648	1/8"、0.45MPa、℃	56	58	56	46	44
		1/4"、0.45MPa、℃	63	64	64	50	48

[0123] 实施例 3 ~ 4 和比较例 4 ~ 6

[0124] A-1 成分的 PLA 在 50℃ 实施 24 小时以上的减压干燥, 关于其它的成分, 使用在 70℃ 减压干燥 24 小时以上的成分。

[0125] 将表 2 记载的各成分以表 2 记载的量 (重量份) 用转鼓进行配合, 利用 35mm Φ 双轴挤出机 (L/D = 36, 转数 250rpm, 挤出温度 210 ~ 220℃) 进行颗粒化。将得到的颗粒用 80℃ 的热风干燥机进行 3 小时的干燥后, 将干燥的颗粒用注射成型机 (合模力 100t) 进行成型。将利用成型板进行评价的结果示于表 2。

[0126] [表 2]

[0127] 表 2

[0128]

成分		单位	实施例3	实施例4	比较例4	比较例5	比较例6
组成	A成分	重量份(A-1成分)	70	75	70	70	75
		重量份(A-2成分)	27	22.5	27	27	22.5
		重量份(A-3成分)	3	2.5	3	3	2.5
	B成分	种类	FR-1	FR-1	—	PX-200	PX-200
		重量份	20	30	—	20	30
	C成分	重量份	15	15	15	15	15
	D成分	重量份	5	5	5	5	5
阻燃性	UL-94 试验	试验片厚度	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm	1.6mm
		UL评价	V-2	V-0	not V	not V	not V
冲击强度	ASTM D256	有缺口、J/m	40	42	100	—	—
		无缺口、J/m	215	141	360	—	—
HDT	ASTM D648	1/8"、0.45MPa、°C	59	61	60	—	—
		1/4"、0.45MPa、°C	83	117	113	—	—

[0129] 发明效果

[0130] 本发明的阻燃性树脂组合物和由它形成的成型品与以往的聚乳酸组合物相比可以得到下述的优点。

[0131] (i) 实质上不使用含卤素阻燃剂而具有高度的阻燃性。

[0132] (ii) 作为阻燃剂的有机磷化合物(B成分)相对于聚乳酸(A-1成分)具有优异的阻燃效果,因此,即使是比较少的使用量也可以实现V-2水平、在适合的情况下可以实现V-0水平。

[0133] (iii) 由于作为阻燃剂而使用的有机磷化合物(B成分)的结构以及特性,可以得到聚乳酸的成型时或成型品的使用时几乎不引起聚乳酸的热劣化、热稳定性优异的树脂组合物。因此,可以得到阻燃性、机械强度和热稳定性均平衡良好且优异的树脂组合物。

[0134] 产业上的利用可能性

[0135] 本发明的阻燃性树脂组合物作为将家电制品部件、电气·电子部件、汽车部件、机械·设备部件、化妆品容器等各种成型品成型材料而有用。